SPECIFISCHE WÄRME UND DISSOCIATIONSVERHÄLTNISSE VON CHLOR.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Von

MATHIAS PIER

AUS NACKENHEIM IN HESSEN.

Tag der Promotion: 14. März 1908.

140

Referenten:

Professor Dr. Nernst

Professor Dr. Gabriel

Sonderabdruck
aus „Zeitschrift für physikalische Chemie"
LXII. Bd.

Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1908.

Meinen lieben Eltern!

Spezifische Wärme und Dissociationsverhältnisse von Chlor.

Inhaltsangabe:

Einleitung: Allgemeines über spezifische Wärme von Chlor. — A. Beziehung zwischen Dampfdichte und spezifischer Wärme. I. Experimenteller Teil. 1. Erwärmung bei konstantem Druck. 2. Erwärmung bei konstantem Volumen. 3. Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz. II. Theoretischer Teil. Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Dichte. — B. Spezifische Wärme bei hohen Temperaturen. I. Allgemeines über Explosionen und spezifische Wärme bei hohen Temperaturen. II. Explosionen in einer Bombe von 1·5 Litern. 1. Versuchseinrichtung und Druckmessung. 2. Die Versuche. III. Explosionen in einer Bombe von 35 Litern. 1. Versuchsanordnung. 2. Versuchsergebnisse. IV. Theoretischer Teil. — C. Zusammenfassung der Resultate.

Einleitung.

Über die spezifische Wärme der Halogene ist noch sehr wenig gearbeitet worden. Für Chlor hat sie Regnault[1]) bestimmt nach der Durchleitungsmethode, wobei Heizrohr und Kühlschlange aus Platin waren. Er gibt an:

t =	c_p = spezifische Wärme	C_p = Molekularwärme
13—220°	0·12099	8·5782
„	0·1241	8·7994

Den kleinern Wert fand Regnault experimentell; als er aber dann einen Kontrollversuch mit Luft machte, fand er für Luft eine zu kleine Zahl, und dementsprechend rechnete er den zweiten, höhern Wert aus.

Ausserdem ist noch $\frac{c_p}{c_v}$ bestimmt:

	t	$\frac{c_p}{c_v}$
Strecker	20—343·4°	1·323
Martini	0°	1·336

Daraus berechnet:

$$C_v = 6{\cdot}45 \text{ bis } 6{\cdot}62.$$

Für zweiatomige Gase ist für 0°:

$$C_p = 6{\cdot}585;\ C_v = 4{\cdot}600;\ \frac{c_p}{c_v} = 1{\cdot}41.$$

Die Molekularwärme von Chlor ist demnach um 2 kal. grösser als die der gewöhnlichen, zweiatomigen Gase. Ähnlich verhalten sich

[1]) Mém. de l'Academie **26** (1862).

Brom und Jod. Nun liegt die Vermutung nahe, dass die Abweichung des Chlors in der abnormen Dichte, die es bei Zimmertemperatur hat, begründet ist, zumal die kritische Temperatur + 146° beträgt. Da die Durchleitungsmethode bei Chlor unsichere Resultate gibt — denn Heizrohr und Kühlschlange werden angegriffen und bedecken sich mit einem die Wärme schlecht leitenden Überzug —, so wurde auf eine direkte Messung und Nachprüfung der Regnaultschen Zahlen verzichtet. Doch die Frage, ob durch die abnorme Dichte diese grosse Abweichung von der Molekularwärme der zweiatomigen Gase bedingt ist, musste entschieden werden. Es liegen zwar eine grosse Anzahl Dichtebestimmungen vor, doch bis vor kurzem war selbst bei 0° und $p = 760$ mm ihre Grösse noch nicht vollkommen sicher gestellt. Aus dem Molekulargewicht 70·9 ergibt die Formel:

$$\Delta_{\text{ber.}} = \frac{M}{32} . 1{\cdot}429234$$

den Wert **2·4494 bei 760 mm und 0° bezogen auf Luft = 1.**

Einige bisher gefundene Dichten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Autor	t	p	$\Delta_{\text{gef.}}$
Leduc[1])	0°	760	2·4910
Moissan[2])	0	760	2·4900
Treadwell und Christie[3])	10	725	2·4890
„ „ „	20	730	2·4880
Jahn[4])	21	760	2·4819
Krafft[5])	21	760	2·4710
Jahn	100	760	2·4685
Leduc	100	760	2·4615
Jahn	200	760	2·4510
Langer und Meyer[6])	0—1200	760	2·450
„ „ „	1400	760	ca. 2·02

Von 0 bis ca. 300° zeigen die Dichten einen zu hohen Wert, während die bei 1400° erhaltene Dichte von 2·02 auf Dissociation schliessen liesse Reinganum[7]) dagegen fand bei 1137° = t keine Dissociation, indem er die Dichte nach dem Luftverdrängungsverfahren bestimmte und dabei die Fehlerquelle durch Diffusion möglicht ausschaltete. Die schwankenden Zahlen unter denselben Bedingungen erklären sich wohl

[1]) Compt. rend. **125**, 939 (1897).
[2]) Compt. rend. d. Acad. d. sciences **88**, 1198 (1903).
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 49 (1905).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1242 (1882).
[5]) Compt. rend. d. Acad. d. sciences **57**, 301 (1888).
[6]) Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig (1885).
[7]) Physik. Zeitschr. **6**, 1514—516 (1905).

aus der schwierigen Reindarstellung des Chlors, dann dass geringe Mengen Feuchtigkeit beträchtliche Fehler ergeben können, dass schliesslich das Gas alle Stoffe, selbst Glasgefässe, bei längerer Berührung angreift. Für die vorliegenden Bestimmungen wurde der wohl sehr genau bestimmte Wert von Moissan:

$$\Delta_{Cl_2 \text{ beob.}} = 2{\cdot}490 \text{ bei } 0^0 \text{ und } 760\,\text{mm } Hg$$

als grundlegend angenommen, da diese Zahl auf verschiedenen Wegen unter allen gegebenen Vorsichtsmassregeln gefunden worden ist.

A. Beziehung zwischen Dampfdichte und spezifischer Wärme des Chlors.

Die Eigenschaften der idealen Gase sind in den drei Grundgesetzen ausgedrückt:

1. Gesetz von Gay-Lussac:

a. $v = v_0(1 + \alpha t)$ wobei $\alpha = \frac{1}{273}$

b. $p = p_0(1 + \alpha t)$ wobei $\alpha = \frac{1}{273}$.

2. Gesetz von Boyle-Mariotte:

$p \,.\, v =$ konstant bei konstanter Temperatur.

3. Gesetz von Joule: Die Energie eines Gesetzes ist unabhängig vom Druck wie vom Volumen und nur eine Funktion der Temperatur:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = 0; \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = f'(t) = c_v,$$

wenn U die innere Energie des Gases, c_v seine spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist.

Es wurde experimentell die Abweichung des Chlors von den Gasgesetzen bestimmt.

I. Experimenteller Teil.

1. Erwärmung bei konstantem Druck.

Das Gefäss A (Fig. 1), dessen Inhalt bei 0^0 zu 140·245 ccm durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt war, trug zwei kapillare Ansätze d und e, verschliessbar durch die Dreiweghähne C und B. Durch Erwärmen von 0 bis 100^0 gefüllt mit Quecksilber berechnete sich aus der Gewichtsdifferenz der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases zu 0·000028.

a. Analyse von Cl_2. Nachdem jede Spur von Feuchtigkeit entfernt war, wurde durch längeres Durchleiten von g aus mit Bombenchlor

gefüllt, während h mit A kommunizierte. War der Strom unterbrochen, so wurden die Hähne geschlossen; nach kurzer Zeit öffnete man C noch einmal einen Augenblick, um sicher Atmosphärendruck zu haben, und las gleichzeitig den Barometerstand ab. Rohr i setzte man mittels Glasschliffes mit einem Jodkaliumlösung enthaltenden Absorptionsgefäss in Verbindung. Von f aus wurde nun nach Öffnen der Hähne ein durch Natronkalk von Kohlensäure befreiter und durch P_2O_5 getrockneter Luftstrom eingeblasen, bis alles Chlor verdrängt war, und frische Jodkaliumstärkelösung nicht mehr gebläut wurde. Das ausgeschiedene Jod wurde genau mit $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

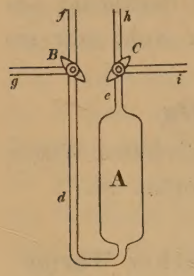


Fig. 1.

Bei $b = 755{\cdot}0$ enthielten die 140·245 ccm 0·445 06 g Cl_2,

auf $760 = b$ umgerechnet $= 0{\cdot}4480$ g Cl_2

nach Moissan berechnet: $= 0{\cdot}4517$ g Cl_2.

Das verwendete Chlor war also von einem Gehalt: **99·32**%.

Wie die Analysen bei 0° wurden nun bei verschiedenen Temperaturen die Gewichtsmengen Chlor titrimetrisch bestimmt und unter Berücksichtigung obigen Prozentgehaltes Dichte, Volumen für gleiche Gewichtsmengen und mittlerer Ausdehnungskoeffizient a_v zwischen 0° und der Versuchstemperatur berechnet.

b. $t = 50{\cdot}24°$. Das Wasserbad wurde durch Rührung und Gasregulator konstant erhalten. Zur Temperaturmessung diente ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Thermometer, welches geprüft war.

$V_{50{\cdot}24} = 140{\cdot}44$, $b = 759{\cdot}1$ } gefunden 0·375 45 g

100% bei 760 mm = 0·378 46 g

1 ccm enthält = 0·002 694 75 g

Δ Luft 50·24 = 0·001 0915

also: Δ_{Cl_2} 50·24 = 2·4688

$v_{50{\cdot}24} = 1{\cdot}1946$ (wenn v bei $0° = 1$)

zwischen 0 und 50·24°:

α_v Mittel = 0·003 873.

c. $t = 100{\cdot}40°$. Als Temperaturbad diente siedendes, reines Wasser.

$V_{100{\cdot}4} = 140{\cdot}64$, $b = 770{\cdot}9$ } gefunden 0·3293 g

100% bei 760 mm: 0·326 86 g

1 ccm bei 760 mm: 0·002 324 g

Δ Luft = 0·000 9447

$\Delta_{Cl_2} = 2{\cdot}4601$

$v_{100{\cdot}4} = 1{\cdot}3851$ ($v_0 = 1$)

zwischen 0 und 100·4°:

α_v Mittel = 0·003833.

d. $t = 150{\cdot}70°$. Diese Temperatur wurde hergestellt und konstant erhalten durch siedende konzentrierte Chlorcalciumlösung.

$V_{150{\cdot}74} = 140{\cdot}84$, $b = 766{\cdot}5$ } 0·28838 g Cl_2

100% bei 760 mm: 0·28889 Cl_2

1 ccm bei 760 mm: 0·0020442 Cl_2

Δ Luft = 0·0008324

Δ_{Cl_2} = 2·4554

$v_{150{\cdot}74} = 1{\cdot}5748$ ($v_0 = 1$)

$0 - 150{\cdot}70°$: $\alpha_v = 0{\cdot}003814$.

e. $t = 184{\cdot}0°$ wurde erreicht durch siedendes Anilin.

$V_{184} = 140{\cdot}98$, $b = 760{\cdot}8$ } 0·26542 g Cl_2

100% bei 760 mm: 0·26695 g Cl_2

1 ccm enthält: 0·0018936 g Cl_2

Δ Luft = 0·00077168

Δ_{Cl_2} = 2·4538

$v_t = 1{\cdot}7000$ ($v_0 = 1$)

$0 - 184{\cdot}0°$: $\alpha_v = 0{\cdot}003804$.

Folgende Tabelle gibt die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur bei Atmosphärendruck:

$P = 1$ Atm.

t	Δ beob.	v_t ($v_0 = 1$)	α_v Mittel $t_1 - t_2$	α_v Mittel $0° - t$
0·00°	(2·490)	1		—
50·24	2·4688	1·1946	> 0·003873	0·003873
100·40	2·4601	1·3851	> 0·003798	0·003833
150·70	2·4554	1·5748	> 0·003771	0·003814
184·00	2·4538	1·7000	> 0·003760	0·003804

2. Erwärmung bei konstantem Volumen.

Um $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ zu bestimmen, wurde in einem Glasgefäss bei konstantem Volumen einmal Wasserstoff von 0 bis 100 und 184° erwärmt, der Druck bestimmt und dann unter denselben Bedingungen mit Chlor die Messung ausgeführt. Da Chlor Quecksilber angreift, wurde ein von Ladenburg[1]) angegebenes Glasmanometer verwendet, das aus einer

[1]) Ann. d. Physik [4] **21**, 309 (1906).

dünnwandigen und sichelförmig gebogenen, flachen Glasröhre besteht, die wie eine Bourdonsche Spirale wirkt. Das starkwandige Glasgefäss *A* (Fig. 2) von etwa 200 ccm Inhalt war durch Anschmelzen kapillar verbunden mit dem Manometer *B* und hatte zum Füllen den seitlichen Ansatz *C*, der beim Versuch zugeschmolzen war. Durch ein Glashaar *E* übertrug sich die Bewegung des Manometerschenkels auf einen um die Achse drehbaren Spiegel *D*, der auf einem dünnen Aluminiumblech *h* befestigt war. Dieses war an die feine Glasröhre *g* (Fig. 2*a*) festgekittet, die auf beiden Seiten nahe am Ende zusammengeschmolzen wurde, so dass zwei kegelige Hohlräume entstanden. Damit ruhte das Ganze in zwei durch Schrauben verstellbaren Nähnadelspitzen. Die Fahne des Aluminiumbleches bewegte sich, um das dauernde Zittern zu beseitigen, in Glycerin *i*. Die ganze Vorrichtung musste gegen Erschütterungen gesichert montiert sein. Der Winkel des Spiegels wurde mit Fernrohr und Skala abgelesen. Mit diesem Manometer konnte etwa die dreifache Empfindlichkeit eines Quecksilbermanometers erzielt werden, womit es natürlich geeicht war. Das Glasgefäss wurde zuerst mit Wasserstoff gefüllt und bei Atmosphärendruck abgeschmolzen. Man bestimmte dann die Druckzunahme von 0 bis 100° (siedendes Wasser als Bad) und bis 184° (siedendes Anilin). Dasselbe wurde mit Chlor wiederholt.

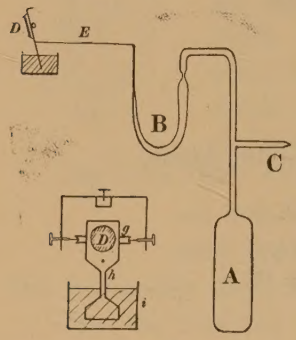


Fig. 2.

1. H_2-Füllung:

$0°: P_1 = 770{\cdot}7$ mm
$100{\cdot}4°: P_2 = 1053{\cdot}9$ „
$184{\cdot}4°: P_3 = 1290{\cdot}9$ „

2. Cl_2-Füllung (auf 100% umgerechnet):

$0°: P_1 = 770{\cdot}9$ mm
$100{\cdot}4°: P_2 = 1065{\cdot}5$ „
$184{\cdot}4°: P_3 = 1307{\cdot}5$ „

Für $P_1 = 760$ mm erhält man für den Druck und den mittlern Druckkoeffizienten nachfolgende Zahlen für Cl_2:

t	P in Atm.		α_p Mittel	
	von H_2	von Cl_2	$t_1 - t_2$	$0° - t$
0°	1	1		—
			> 0·003807	
100·4	1·3675	1·3822		0·003807
			> 0·003736	
184·4	1·6749	1·6960		0·003774

Um zu sehen, ob Chlor, wenn genügend verdünnt, sich auch in seinem Verhalten den idealen Gasen nähert, wurden diese Versuche wiederholt bei einem Anfangsdruck von $^1/_{10}$ Atm., und es zeigte sich in der Tat, dass der Druckkoeffizient derselbe geworden ist wie derjenige von idealen Gasen. Nachfolgend die betreffenden Zahlen:

t	P_{H_2}	P_{Cl_2}
0°	76 mm	76 mm
99·5	103·9 „	104·1 „

Berechnet man aus den Messungen bei konstantem Volumen die Dichten auf Luft bezogen, so findet man:

t	P in Atm.	Δ_{Cl_2} auf Luft bezogen
0°	1	2·490
0	0·1	2·4494
100·4	1·3822	2·4634
99·95	0·137	2·4494
184·4	1·696	2·4590

3. Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz.

Bei konstant erhaltener Temperatur $t = 13·5°$ wurde das Produkt $p.v$ in seiner Abhängigkeit von $p \leq 1$ bestimmt. Man füllt also ein bekanntes Volumen mit Cl_2 bei Atmosphärendruck, vergrössert dann das Volumen und liest den neuen Druck ab. Fig. 3 stellt den benutzten Apparat dar. Die vier Glaskugeln:

(1 = 105·5 ccm; 2 = 257·2 ccm; 3 = 507·3 ccm; 4 = 1009 ccm)

waren mittels Kapillaren miteinander verbunden und konnten durch Glashähne voneinander abgeschlossen werden. Bei g war eine Quecksilberluftpumpeangeschlossen,durch f wurde gefüllt, und i führt zu dem Ladenburgschen Glasmanometer, das durch den Dreiweghahn h jederzeit auf seinen Nullpunkt geprüft werden konnte. Während Kugel 1 mit dem zu untersuchen den Gas gefüllt wird bei Atmosphärendruck, werden 2, 3 und 4 mit der Quecksilberluftpumpe vollkommen evakuiert. Dann lässt man das Gas nacheinander den Raum 1 + 2, 1 + 2 + 3, 1 + 2 + 3 + 4 einnehmen und misst jedesmal den Druck. Sodann füllt man 1 + 2 bis zu $p = 1$ Atm., evakuiert nur 3 und 4. Schliesslich wird

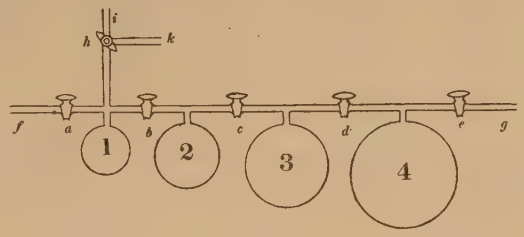


Fig. 3.

$1 + 2 + 3$ bis zu $p = 1$ Atm. gefüllt und allein 4 evakuiert. Die Kugeln waren fest montiert und sassen in einem mit Rührwerk versehenen grossen Wasserbad von ca. 40 Litern Inhalt, dessen Temperatur konstant 13·5° zeigte. Zuerst wurden die Versuche wieder mit trockenem Wasserstoff ausgeführt und aus dem Druck das oben angegebene Volumen der Kugeln, die vor dem Aneinanderschmelzen mit Wasser ausgemessen waren, berechnet. Nach dem Öffnen eines Hahnes wurde immer fünf Minuten gewartet bis zum Ablesen des Druckes, um dem Gase Zeit zu lassen, zur Ruhe zu kommen und die Temperatur des Bades anzunehmen, da ausserdem dann der durch die elastische Nachwirkung des Glases hervorgerufene kleine Gang des Manometers praktisch Null geworden war.

Die Cl_2-Bestimmungen ergaben auch hier, dass von etwa $^1/_{10}$ Atm. $p.v$ mit grössern Verdünnungen nicht mehr merklich zunimmt, also sich wie ein ideales Gas verhält. In der folgenden Tabelle ist:

v_0 = Anfangsvolumen
v = vergrössertes Volumen
p_0 = Anfangsdruck
p = Druck bei v
} auf $b = 760$ mm umgerechnet.

Nr.	v/v_0	P_{H_2} in mm Hg	P_{Cl_2} (100 %) in mm Hg	p/p_0 von H_2	p/p_0 von Cl_2	$\frac{p.v}{p_0 v_0}$ von Cl_2
1	1	760	760	1	1	1
2	2·160	351·9	354·4	0·463	0·4663	1·007
3	2·399	316·8	319·3	0·4169	0·4201	1·008
4	3·438	221·1	223·1	0·2909	0·2936	1·009
5	5·181	146·7	148·3	0·1933	0·1951	1·011
6	8·247	92·2	93·2	0·1213	0·1227	1·012
7	17·81	42·7	43·2	0·0562	0·0569	1·013

Berechnet man rückwärts die Dichten von Chlor aus den $p.v$-Werten, indem man in Nr. 7 die theoretische Dichte = 2·4494 als erreicht betrachtet, dann wächst die Dichte folgendermassen mit dem Drucke: $t = 13·5°$.

p in Atm.	Δ gefunden auf Luft = 1 bezogen
0·0569	2·4494
0·123	2·4518
0·195	2·4543
0·294	2·4584
0·420	2·4624
0·466	2·4640
1·00	2·4820

Theoretischer Teil.

Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Dichte.

Es entsteht nun die Frage, welchen Einfluss die anormale Dichte des Chlors bei Zimmertemperatur auf seine spezifische Wärme hat, und ob dadurch der hohe von Regnault zu 8·7994, resp. 8·5782 $= C_p$ gefundene Wert bedingt ist. Die direkte Abweichung vom Jouleschen Gesetz, der Joule-Thomson-Effekt, ist von Chlor nicht gemessen. Ohne eine funktionelle Beziehung lässt sich aus den Dichten mit Hilfe der beiden Hauptsätze der Thermodynamik nur:

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

berechnen, nicht aber kann die spezifische Wärme selbst angegeben werden. Professor Nernst schlug vor, zur Vereinfachung einmal teilweise Association in Cl_4-Moleküle anzunehmen. Dann haben wir ideale Gase, können die Gasgesetze anwenden und mittels des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in der von van 't Hoff gegebenen Form die Abweichung der spezifischen Wärme von der der normalen zweiatomigen Gase berechnen.

Stimmen die aus der Wärmetönung rückwärts berechneten Dichten mit den beobachteten sämtlich überein, dann muss die daraus abgeleitete Korrektion für die spezifischen Wärmen auch richtig sein. Dabei ist es vollkommen gleichgültig, ob wir wirklich teilweise Association oder Verhalten nach van der Waals haben, denn diese Frage bleibt hierdurch vollkommen unberührt und unentschieden.

Die Berechnung der Wärmetönung wurde ganz analog derjenigen von $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ ausgeführt[1]). Die ursprüngliche Gestalt der Reaktionsisochore:

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + \text{konst.}$$

hat hier die Form:

$$\ln \frac{(2\Delta - \delta)\,T}{(\delta - \Delta)^2\,P} = -\frac{Q}{RT} + \text{konst.} \qquad (1)$$

Δ = beobachtete Dampfdichte,
δ = theoretische Dampfdichte von $Cl_4 = 2 \,.\, 2{\cdot}4494$.

Wir erhalten:

$$\lg(\Delta - 2{\cdot}4494) = -\frac{Q}{2{\cdot}3026 \,.\, 1{\cdot}99\,T} + B - \lg\frac{T}{P} + 2\lg(2 \,.\, 2{\cdot}4494 - \Delta).$$

[1]) Siehe Nernst, „Theoretische Chemie" 5. Auflage, S. 654.

Das letzte Glied bleibt auch genügend konstant, so dass wir als endgültige Formel haben:

$$\lg(\Delta - 2{\cdot}4494) = -\frac{Q}{T\,2{\cdot}3026\,.\,1{\cdot}99} + C - \lg\frac{T}{P^{\text{Atm.}}}. \qquad (2)$$

Q berechnet sich zu -2122 kal. für 1 Mol Cl_4 in $2\,Cl_2$,
$C = -0{\cdot}6415$,
P = Druck in Atmosphären,
T = Temperatur in absoluter Zählung.

Die Zahlenwerte eingesetzt, erhalten wir:

$$\log(\Delta - 2{\cdot}4494) = \frac{463{\cdot}11}{T} - 0{\cdot}6415 - \log T + \log P^{\text{Atm.}} \qquad (2\,a)$$

Dass obige Zahlenwerte den experimentell bestimmten Dichten sehr gut genügen, zeigt die Berechnung derselben aus der Wärmetönung, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

t	P in Atm.	Δ_{Cl_2} ber.	Δ_{Cl_2} gef.	
0°	1	2·4909	2·4910	*Leduc*
0	1	2·4909	2·4900	*Moissan*
10	0·9540	2·4827	2·4890	*Treadwell* u. *Christie*
20	0·9605	2·4779	2·4880	„ „ „
21	1	2·4786	2·4819	*Jahn*
21	1	2·4786	2·4710	*Krafft*
100	1	2·4601	2·4685	*Jahn*
100	1	2·4601	2·4615	*Leduc*
200	1	2·4552	2·4510	*Jahn*
0	1	2·4909	(2·4900)	Verfasser
0	0·1	2·4527	2·4494	„
13·5	1	2·4816	2·4820	„
13·5	0·4663	2·4646	2·4640	„
13·5	0·4201	2·4631	2·4624	„
13·5	0·2936	2·4592	2·4584	„
13·5	0·1951	2·4555	2·4543	„
13·5	0·1227	2·4530	2·4518	„
13·5	0·0569	2·4514	2·4494	„
50·24	1	2·4682	2·4688	„
100·4	1	2·4597	2·4601	„
100·4	1·3822	2·4641	2·4634	„
99·95	0·137	2·4494	2·4494	„
150·7	1	2·4559	2·4554	„
184	1	2·4546	2·4538	„
184·5	1·696	2·4581	2·4590	„

Für $P = 1$ Atm. ist nun Δ berechnet für verschiedene Temperaturen, ebenso $\alpha = \dfrac{2 \times 2{\cdot}4494 - \Delta}{\Delta}$ der auf Cl_4 bezogene Dissociationsgrad, während in Spalte 4 der folgenden Tabelle

$$x = 1 - \alpha = \frac{2}{\Delta}(\Delta - 2{\cdot}4494)$$

den Associationsgrad von Cl_2 angibt.

$P = 1$ Atm.

t	Δ ber.	α	x
0°	2·4908	0·9667	0·0333
25	2·4768	0·9779	0·0221
50	2·4686	0·9844	0·0156
75	2·4635	0·9886	0·0114
100	2·4601	0·9913	0·0087
125	2·4578	0·9932	0·0068
150	2·4561	0·9945	0·0055
200	2·4540	0·9963	0·0037
250	2·4527	0·9973	0·0027
300	2·4519	0·9980	0·0020

Interessant wäre es nun, ob diese Untersuchung und Überlegung bei andern Gasen, die vom idealen Gaszustande abweichen, zu dem gleichen Resultate führt, da sich dann allgemein so die Molekularwärme des realen aus derjenigen des idealen Gases oder umgekehrt berechnen liesse.

Für die Molekularwärme von Chlor folgt nun, da wir es mit einem im Dissociationszustande befindlichen, idealen Gase zu tun haben, dass diese um den zum jeweiligen, weitern Zerfall des associierten Moleküls nötigen Energiebetrag bei der Erwärmung von t_1 auf t_2 grösser sein muss als diejenige des idealen, der theoretischen Dampfdichte entsprechenden Chlorgases. Bei C_p kommt ausserdem noch die Arbeit in kalorischem Masse hinzu, die von Chlor bei Erwärmung unter konstantem Druck mehr geleistet wird als von einem idealen Gase.

Gleichung (2a) nimmt, wenn wir den Associationsgrad x statt der Dichten einsetzen, folgende Gestalt an:

$$\lg\left(\frac{2{\cdot}4494\,x}{2-x}\right) = \frac{463{\cdot}11}{T} - 0{\cdot}6415 - \lg T + \lg P^{\text{Atm.}}. \qquad (3)$$

Es ist demgemäss:

$$C_{v\,\text{real}} = C_{v\,\text{ideal}} + \frac{(x_1 - x_2)\,2122}{2\,(t_2 - t_1)}, \qquad (4)$$

x_1 = Associationsgrad bei t_1 $\left(\text{als } \frac{x_1}{2} \text{ Moleküle } Cl_4 \text{ vorhanden}\right)$,

x_2 = Associationsgrad bei t_2 $\left(\text{als } \frac{x_2}{2} \text{ Moleküle } Cl_4 \text{ vorhanden}\right)$.

Für C_v muss noch in Gleichung (3) der Druck P als Funktion von der Temperatur angegeben sein, was genügend genau für diesen Zweck erfüllt ist in der Form:

$$P = P_0 (1 + 0{\cdot}003846\, t - 0{\cdot}000000393\, t^2) \qquad (4a)$$

$$C_{p\,\text{real}} = C_{p\,\text{ideal}} + \frac{(x_1 - x_2)\,2122}{2\,(t_2 - t_1)} + dA$$

$$= C_{v\,\text{ideal}} + \frac{(x_1 - x_2)\,1061}{t_2 - t_1} + \frac{24{\cdot}25\,(V_2 - V_1)}{t_2 - t_1}. \qquad (5)$$

In dem letzten Glied ist das mehr an Arbeit enthalten, was man von Chlor gegenüber einem idealen Gase geleistet wird. Hier bedeutet V das Volumen in Litern, das von einem g-Molekül bei $P = 1$ Atm. eingenommen wird. Statt 22·412 für die normalen Gase berechnet sich aus der Dichte für Chlor bei 0° und $P = 1$ Atm.:

$$V_0 = 22{\cdot}014.$$

V muss in Gleichug (5) als Temperaturfunktion bekannt sein, die gegeben ist in der Form:

$$V = 22{\cdot}014\,(1 + 0{\cdot}003868\, t - 0{\cdot}000000347\, t^2). \qquad (5a)$$

Der Faktor 24.25 in Gleichung (5) ist der Zahlenwert einer Literatmosphäre in kalorischem Masse.

In nachstehender Tabelle ist auf diese Weise die mittlere Korrektion zwischen 0° und verschiedenen Temperaturen für die reale Molekularwärme des Chlors berechnet:

t	Mittlere Korrektion von realem auf ideales Chlor		$[C_{p\,\text{real}} - C_{v\,\text{real}}]_{\text{Mittel}}$
	für $C_{p\,\text{real}}$	für $C_{v\,\text{real}}$	
0— 25°	— 0·550 kal.	— 0·384 kal.	2·151 kal.
0— 50	— 0·446 „	— 0·310 „	2·121 „
0—100	— 0·322 „	— 0·227 „	2·080 „
0—200	— 0·200 „	— 0·142 „	2·043 „
0—300	— 0·127 „	— 0·102 „	2·010 „

Selbstverständlich ist $C_p - C_v$, wie aus Spalte 4 auch ersichtlich, grösser als 1·985 kal.

Regnaults $C_p = 8{\cdot}7994$, resp. 8·5782 gilt zwischen 13 und 220°.

Korrigiert man diesen Wert auf den idealen Gaszustand, so erhält man 8·644, resp. 8·423 statt 6·802 für die normalen zweiatomigen Gase.

Ist auch die Regnaultsche Zahl, wie aus den folgenden Explosionsversuchen sich ergibt, sicher zu hoch, so weicht doch durch die auf

den idealen Gaszustand reduzierte Molekularwärme um etwa 1 kal. von derjenigen der zweiatomigen Gase ab. Die abnormen Dichten allein erklären also diese Abweichung nicht. Wahrscheinlich liegt die Sache bei den beiden andern Halogenen Br_2 und J_2 im Gaszustande ganz analog, deren Molekularwärmen noch grösser in der Literatur angegeben sind, so dass also die zweiatomigen Gase mit hohem Molekulargewicht eine Gruppe für sich bilden und demgemäss eine höhere Molekularwärme besitzen.

B. Spezifische Wärme des Chlors bei hohen Temperaturen aus Chlorknallgasexplosionen.

I. Allgemeines über Explosionen und spezifische Wärme bei hohen Temperaturen.

Über die Änderung der spezifischen Wärme des Chlors mit der Temperatur und speziell über diejenige bei hohen Temperaturen liegen keine oder wenigstens nur ganz unsichere Angaben vor. Meyer und Langer[1]) haben Dampfdichtebestimmungen bis etwa 1400° ausgeführt und finden bis 1200° auf Luft bezogen die Dichte zu 2·45, also normal, darüber bei 1400° dagegen nur 2·02. Es müsste da also Dissociation eingetreten sein, was in einer abnorm hohen spezifischen Wärme zum Ausdruck gebracht würde. Mallard und Le Chatelier[2]) finden nach der Explosionsmethode durch einen Versuch zwischen 0 und 1600° die mittlere Molekularwärme $C_v = 12·9$ bis 15·4 gegenüber dem Regnaultschen Wert von ca. 6·5 zwischen 0 und 200°. Die Molekularwärme müsste also ganz kolossal ansteigen gegenüber dem kleinen Temperaturkoeffizienten der einfachen zweiatomigen Gase: $C_{v\,\text{Mittel}} = 4·6000 + 0·0005\,t$.

Der Le Chateliersche Wert macht jedoch keinen Anspruch auf Genauigkeit, da mit feuchten Gasen gearbeitet wurde, und infolgedessen die zum grössten Teil aus Metall bestehenden Apparate dauernd Chlor beim Füllen absorbierten und bei Fortsetzung der Versuche zerstört worden wären.

Aus den Explosionstemperaturen kann die spezifische Wärme der im Gemisch vorhandenen Gase berechnet werden. Explosionen sind Reaktionen mit positiver Wärmetönung, deren Reaktionsgeschwindigkeit ungeheuer gross ist.

Messungen der Maximaldrucke von Explosionen in geschlossenen Gefässen wurden ausgeführt von Bunsen, Berthelot und Vieille,

[1]) Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig 1885.

[2]) Annales des mines. Paris bei Dunod 1883.

Mallard und Le Chatelier und Langen[1]). Die historische Entwicklung findet man in dem Werke von Langen zusammengestellt. Aus dem Maximaldruck der Explosion im geschlossenen Raum lässt sich die spezifische Wärme der Verbrennungsprodukte bei konstantem Volumen berechnen auf Grund des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, wenn die Gasgesetze bis zu den höchsten Temperaturen gelten. Die bei der Explosion frei werdende Wärme erwärmt die eingeschlossene Gasmasse und bewirkt so eine Drucksteigerung:

$$Q = (t_2 - t_1)(C_{v_m} + m_i C_{v'_m}). \tag{6}$$

Q = Wärmetönung der Reaktion;
t_1 = Temperatur der Gasmasse vor der Explosion;
t_2 = Temperatur, bis zu welcher die Gase erwärmt werden durch die frei werdende Wärme;
C_{v_m} = mittlere Molekularwärme zwischen t_1 und t_2 des bei der Reaktion gebildeten Gases;
$C_{v'_m}$ = diejenige des zugesetzten indifferenten Gases;
m_i = das Mengenverhältnis des indifferenten zu dem gebildeten Gas.

Durch Veränderung von m_i lässt sich also die Temperatur variieren. Die Gasgesetze ergeben:

$$v = \text{konstant:} \quad \frac{P}{p} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{273 + t_2}{273 + t_1}. \tag{7}$$

P = Maximaldruck der Explosion,
p = Anfangsdruck,
$\frac{P}{p} = \pi$ = Drucksteigerungsverhältnis.

Um aber vergleichbare Werte zu haben, muss $\frac{P}{p} = \pi$ auf 0^0 reduziert werden. Gleichung (7) ergibt:

$$\frac{t_2 - t_1}{t_1 + 273} = \frac{P - p}{p};$$

daraus: $$t_2 - t_1 = (273 + t_1)(\pi - 1). \tag{8}$$

Setzt man: $t_1 = 0, \quad t_2 = t,$

so ist: $$t = 273\,(\pi_0 - 1), \tag{9}$$

wobei: $$273\,(\pi_0 - 1) = (t_1 + 273)(\pi - 1),$$

$$\pi_0 = (\pi - 1)\frac{T}{273} + 1. \tag{10}$$

[1]) Mitteilungen über Forschungsarbeiten, Heft 8, Berlin 1903 bei Springer.

Der Druck P wird gemessen, und so kann aus Gleichung (6) die spezifische Wärme der Verbrennungsprodukte berechnet werden, unter der Voraussetzung, dass die Verbrennung vollkommen und gleichmässig ist, und keine innern Verluste eingetreten sind. Unvollkommene Verbrennung kommt vor an der untern Grenze der Zündfähigkeit, dagegen ungleichmässige bei unpassend gewählter Form des Gefässes. Innere Verluste können verursacht werden durch die Explosionswelle und durch Wärmeabgabe an die Wände während der Explosion. Die durch die Explosionswelle hervorgerufenen Wirbel verbrauchen wohl Energie, und zwar von einer bestimmten Temperatur an so viel, dass absolute Messungen in den höchsten Gebieten nicht möglich sind bis jetzt. Wärmeverluste können bewirkt sein durch Wärmestrahlung, Wärmeleitung und Wärmekonvektion. Letztere dürfte bei der kurzen Dauer der Explosion wohl weniger in Betracht kommen. Treten Verluste durch Wärmestrahlung und -leitung ein, so wächst der Fehler auch mit der Temperatur, doch müssen sie um so kleiner sein, je grösser das Verhältnis vom Inhalt zur Oberfläche des Gefässes ist. Darauf weist auch Langen hin und wählt deshalb die Kugelform, wo diese Bedingung am besten erfüllt ist. Wie ersichtlich, sind absolut richtige Werte aus Explosionen schwer zu erhalten. Für vorliegende Versuche kam es jedoch in erster Linie nur auf Differenzmessungen an. Es wurde Chlorknallgas einmal im Überschuss von Wasserstoff und dann im gleichen Überschuss von Chlor explodiert. Die Differenz ergibt die Abweichung der Molekularwärme des Chlors von derjenigen des Wasserstoffs Die Bildungswärme von 1 Mol. HCl ist aus thermochemischen Untersuchungen von Berthelot und Thomsen übereinstimmend angegeben zu:

$$H + Cl = HCl + 22\,000 \text{ kal.}$$

Gleichung (6) ergibt für H_2:

$$\frac{22\,000}{t_H} = C_{v\,HCl} + m_i\, C_{v\,H_2}, \qquad \text{(a)}$$

für dieselbe Menge Cl_2 im Überschuss:

$$\frac{22\,000}{t_{Cl}} = C_{v\,HCl} + m_i\, C_{v\,Cl_2}. \qquad \text{(b)}$$

(b) — (a) ergibt: $C_{v\,Cl_2}^{(t_{Cl})} = C_{v\,H_2}^{(t_{H_2})} + \dfrac{22\,000\,(t_H - t_{Cl})}{t_{Cl} \cdot t_H \cdot m_i}$, (11)

wobei zu beachten ist, das $C_{v\,Cl_2}$ die mittlere Molekularwärme zwischen 0^0 und t_{Cl_2}, $C_{v\,H_2}$ diejenige zwischen 0^0 und t_{H_2} ist. Die Wärmetönung Q können wir als unveränderlich mit der Temperatur ansehen, zumal sie nur in dem Korrektionsglied als Faktor vorkommt.

Für zweiatomige Gase, also für H_2, gibt Langen nach der Explosionsmethode den Wert: $C_{v\,H_2\,\text{Mittel}} = 4{\cdot}8 + 0{\cdot}0006\,t$ an, während Holborn[1]) kalorimetrisch mittels des Durchleitungsverfahrens zwischen 0 und 800°, und neuerdings zwischen 0 und 1600° eine kleinere Molekularwärme findet, die sich auf die Form bringen lässt:

$$C_{p_m} = 6{\cdot}585 + 0{\cdot}0005\,t,$$

$$C_p - C_v = 1{\cdot}985,$$

also:

$$C_{v_m} = 4{\cdot}600 + 0{\cdot}0005\,t. \qquad (12)$$

Wegen der der Explosionsmethode noch anhaftenden Unsicherheiten wurden die Holbornschen Zahlen für vorliegende Versuche auch bis $2100° = t$ als gültig angesehen und als Grundlage angenommen.

II. Explosionen in einer Bombe von 1·5 Liter.

1. Versuchseinrichtung und Druckmessung.

Wie schon oben erwähnt, ist zur Erreichung eines möglichst fehlerfreien Maximaldruckes die Kugelform des Explosionsgefässes die beste. Ausserdem muss, um möglichst gleichmässige Verbrennung des Gemisches zu erzielen, die Zündung in die Mitte der Hohlkugel gelegt werden. Sind die Wärmeverluste durch Strahlung und Wärmeleitung während der Explosion sehr klein, dann darf die Grösse des Gefässes nicht in Betracht kommen. Da die Versuche in sehr grossen Bomben wegen der beträchtlichen Gasmengen teuer und infolge der weit länger dauernden Füllung zeitraubend sind, wurde eine Bombe von 1·5 Litern gewählt, die Fig. 4 wiedergibt. Sie bestand aus Gussstahl mit 2 ccm dicken Wandungen und befand sich in einem Wasserbehälter zur Bestimmung der Anfangstemperatur. Oben und unten war sie durchbohrt und mit Gewinde versehen. Unten wurde ein Messingkegel, der genau bis zur Mitte der Bombe führte, eingeschraubt. Dieser war seiner Länge nach durchbohrt, wodurch ein durch eine Porzellanröhre isolierter Nickeldraht führte, der oben umgebogen war, um durch einen elektrischen Funken zu zünden. In die obere Öffnung war ein Mutterstück eingesetzt mit zwei Durchbohrungen und eingekitteten Glasröhren, wovon die eine zum Indikator M führte, während durch die andere die Bombe gefüllt wurde.

Zu diesem Zwecke wurde sie mit der Wasserstrahlluftpumpe durch l verbunden und vorher evakuiert. Die Mengenverhältnisse der ein-

[1]) Holborn u. Austin, Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt IV, Heft 2, Berlin, Springer 1905. — Holborn u. Henning, Ann. d. Physik [4] **18,** 739 (1905); [4] **23,** 809 (1907).

zelnen Gase wurden durch ihre Partialdrucke an dem Quecksilbermanometer B bestimmt. Dieses stellt ein umgekehrtes Gefässbarometer dar. Über dem Quecksilber war noch 1 ccm hoch konzentrierte Schwefelsäure geschichtet; es wurde infolgedessen das Quecksilber nur wenig angegriffen vom Chlor. Selbst das Unkenntlichwerden des Meniskus auf der Bombenseite schadet nichts, da sich nur der andere Meniskus bewegte. Nach jeder Explosion wurde einige Male evakuiert mit der Wasserstrahlluftpumpe und mit H_2 gefüllt, bis alle Reste des frühern Versuches beseitigt waren. Dann gab man die berechnete Menge Cl_2 zum H_2 in die Bombe in der Weise, dass vor der Explosion Atmosphärendruck im Explosionsraum herrschte, also $p_0 = b$ war.

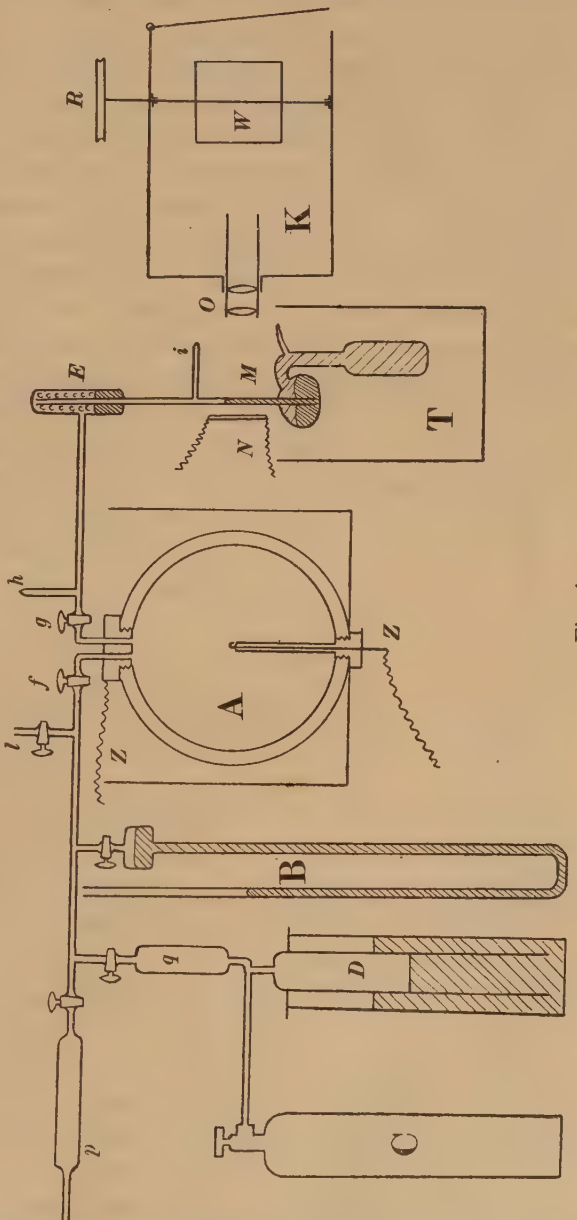


Fig. 4.

Da Chlor von Wasser beträchtlich absorbiert wird, wurde die Bombe sorgfältig getrocknet und vor Feuchtigkeit geschützt. Das Chlor wurde aus einer Chlorbombe C entnommen und war 99% ig. Weil aus einer Bombe ohne Redu-

zierventil nicht schnell und genau ein evakuierter Raum bis zu einem bestimmten Druck zu füllen ist, wurde ein Glasgasometer mit konzentrierter Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit D vorgelegt, der als Regulator diente. Dann wurde das Chlor noch durch P_2O_5 in dem Rohr q, der Wasserstoff in dem Rohr p getrocknet. Derselbe wurde aus 6%iger reinster Natronlauge mit Nickelelektroden elektrolytisch entwickelt. Sechs U-Röhren, 40 cm lang und 4 cm weit, aus Glas waren hintereinander geschaltet und durch Wasser gekühlt. Da mit 220 Volt bis 10 Ampère hindurchgeschickt werden konnten, dauerte die Füllung nur wenige Minuten. Die Salzsäurebildung verläuft ohne Änderung der Molekülzahl, infolgedessen herrscht nach der Explosion und Abkühlung wieder Atmosphärendruck ($p_0 = b$). Gewöhnlich betrug der Enddruck 10—20 mm weniger, weil die gebildete Salzsäure von den geringsten Mengen Wasser, wohl erstanden aus kleinen Verunreinigungen der Füllgase mit O_2, so stark absorbiert wird.

Die Hauptschwierigkeit, die bisher einer allgemeinen Anwendung der Explosionsmethode zur Bestimmung von Gleichgewichten bei hohen Temperaturen im Wege steht, ist die eigentliche Druckmessung. Die Indikatoren des Handels bestehen aus einem Kolben, der mit möglichst wenig Reibung in einem Zylinder verschiebbar ist. Unten auf den Kolben wirkt die Kraft, als Gegenkraft eine Spiralfeder, die statisch geeicht wird. Der Kolben ist durch Übersetzung mit einem Schreibstift verbunden und zeichnet auf eine rotierende Trommel eine Kurve auf bei der Explosion. Da diese jedoch wie ein Stoss wirkt, treten Massenbeschleunigungen auf, das System gerät in Eigenschwingungen, und nach einigen Versuchen zeigt der Indikator infolge Lockerung der Gelenke toten Gang.

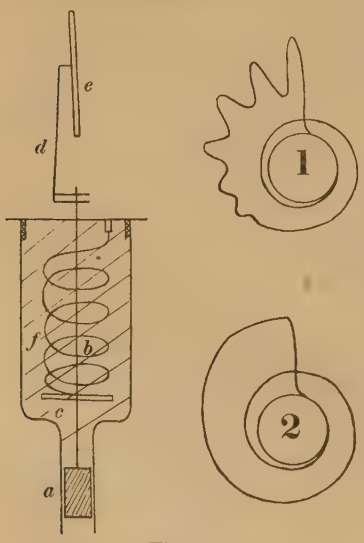


Fig. 5.

Einen derartigen, etwas abgeänderten Indikator benutzte Verfasser zuerst. Alle Gelenke wurden ausgeschaltet, da sie sich lockern. Er bestand aus dem Kolben a (Fig. 5) von 0·79 ccm Querschnitt, dessen Stange fest verbunden mit einer Feder d war. An diese war eine Nähnadelspitze angelötet, welche auf eine berusste, rotierende Glasplatte e bei der Explosion Kurven in Polarkoordinaten zeichnete. Die statische

Eichung ergab einen Ausschlag von 0·4 mm pro kg/qcm. Bei der Explosion traten jedoch Schwingungen ein, wie in Fig. 5, 1 ersichtlich ist. Deshalb wurde in den Hohlraum *f* Öl gegeben, ausserdem, da hierdurch allein die Schwingungen der Feder *b* noch nicht genügend gedämpft waren, an letzterer unten eine Scheibe *c* angebracht. Durch diese Dämpfung schienen die Kurven richtige Gestalt anzunehmen (Fig. 5, 2). Sie wurden mit dem Mikroskop ausgemessen. Nach einigen Versuchen trat jedoch immer toter Gang ein, der bis zu 8% des Maximaldruckes betrug. Das Instrument wurde deshalb nicht zu den eigentlichen Versuchen benutzt.

Ein brauchbarer Druckanzeiger muss folgenden Bedingungen genügen:

1. Er muss sehr schnell folgen.
2. Massenbeschleunigung und Eigenschwingungen des Systems dürfen nicht eintreten.
3. Er darf keinen toten Gang zeigen.
4. Die Reibung muss Null oder möglichst klein sein.

Reale Flüssigkeiten ändern bei $t =$ konstant ihr Volumen mit dem Druck.

Es gilt folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} dv &= \beta v dp, \\ v_1 - v_2 &= \beta (p_2 - p_1) v_1, \\ \beta &= \text{Kompressibilitätsfaktor}, \\ v_1 &= \text{Volumen bei dem Drucke } p_1, \\ p_2 &= \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad p_2. \end{aligned} \tag{13}$$

Die Volumenabnahme ist proportional der Druckzunahme.

Ist also ein Glasgefäss mit angesetzter enger Röhre bis in die Röhre hinein mit einer Flüssigkeit gefüllt, so zeigt bei konstanter Temperatur der Meniskus je nach dem Druck einen andern Stand. Da das Volumen sich aber nur sehr wenig ändert, muss, um die Dimensionen des Gefässes klein zu halten, eine Flüssigkeit von grossem Kompressibilitätsfaktor als Manometerflüssigkeit gewählt werden. Als solche eignet sich Methylalkohol, wo β $(t = 18^0) = 120 \times 10^{-6}$ ist. Mit der Temperatur ändert sich β pro Grad um 1—2%. Mit einem Gefäss von 40 ccm mit einer 1·5 mm weiten Kapillare erhält man pro kg/qcm einen Ausschlag von 3 mm. Nach der statischen Eichung waren die Ausschläge den Druckzunahmen proportional. Durch die Explosion wurde jedoch die Flüssigkeitssäule auseinander gerissen. Ein vor den Methylalkohol in der Kapillare gebrachter Tropfen Quecksilber wurde beim Ver-

such bis ins Gefäss geschleudert. Dies wird verhindert durch Umdrehen des Gefässes, wenn ausserdem das Quecksilber bis ins Gefäss hineinkommt, und man einen längern Faden von Quecksilber hat, siehe Fig. 6, A. Die Ausschläge wurden photographiert. In Fig. 4 (S. 21) ist die Einrichtung dazu veranschaulicht.

Der Meniskus des Manometers *M*, das in einem Thermostat *T* sich befindet, wird beleuchtet durch einen Nernstschen 1 Ampère-Glühkörper *N*. Als Camera dient eine auf einem verstellbaren Stativ ruhende Kiste *K*, die vorn das ausziehbare Objektiv *O* trägt, und deren Rückwand zu öffnen ist. Ein Streifen Negativpapier ist mit Gummibändern auf einer um die Achse drehbare Walze *W* von 50 ccm Umfang festgehalten. Zum genauen Einstellen wird die Walze entfernt, an ihre Stelle eine Mattscheibe gebracht und dann das Objektiv verschoben, bis der Meniskus vollkommen scharf erscheint. Die Umdrehungen der Walze können ihrer Geschwindigkeit nach variiert werden. Gewöhnlich war die Zeitdauer einer Umdrehung eine Sekunde. Die Aufnahmen zeigen als Abszisse die Zeit, als Ordinate den Druck. Die mit obigem Manometer (Fig. 6, A) erhaltene Kurve ist im Diagramm 1 (Fig. 7) wiedergegeben.

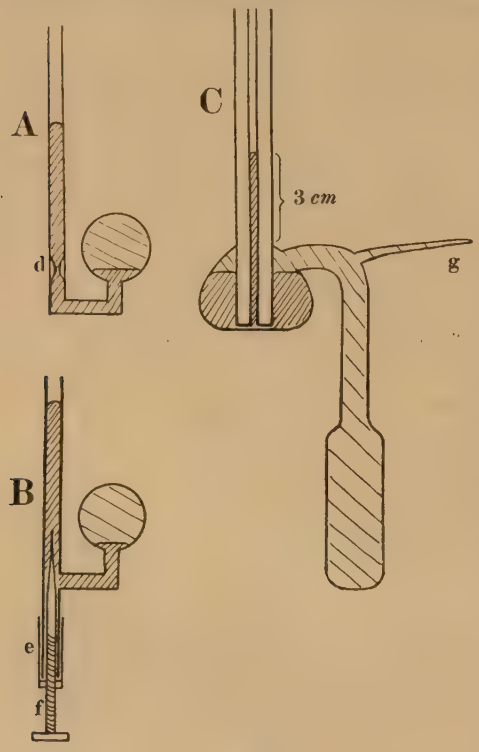


Fig. 6.

Woher rühren nun die Schwingungen von so grosser Schwingungsdauer und Amplitude? Dass sie dem innern Druckverlauf entsprechen, ist möglich, jedoch nicht anzunehmen. Es sind also Eigenschwingungen; diese können aber ihre Ursache haben von Schwingungen des Glasgefässes, des Methylalkohols, schliesslich auch durch Massenbeschleunigung des Quecksilbers hervorgerufen werden. Verwendet man statt des Glasgefässes ein solches von starkwandigem Eisen, worin die Kapillare eingekittet ist, so erhält man dieselbe Kurve wie oben. Das Glas ist also nicht die Ursache. Nimmt man statt Methylalkohol Flüssigkeiten

von grosser innerer Reibung, Glycerin oder Gelatinelösung, so tritt dieselbe Erscheinung ein. Es muss also zur Hauptsache am Quecksilber liegen, das vermöge seiner grossen Masse eine gewisse Trägheit besitzt. Da es keinen Ersatz für vorliegenden Zweck gibt, wurde durch Dämpfung versucht, die Schwingungen zu beseitigen. Die Kapillare wurde bei *d* verengt, wie in Fig. 6, A gezeichnet, bis die Schwingungen wegfielen. Die erhaltenen Kurven zeigt Diagramm 2 (Fig. 7). Die Maximaldrucke sind um ca. 40% zu niedrig. Um zu prüfen, ob nicht die Dämpfung zu stark war, da es schwierig ist, eine Glasröhre bis zu einem gewünschten Grade zu verengen, wurde eine variable Dämpfung angebracht, siehe Fig. 6, B. *f* ist eine Eisenschraube, die in einen konischen

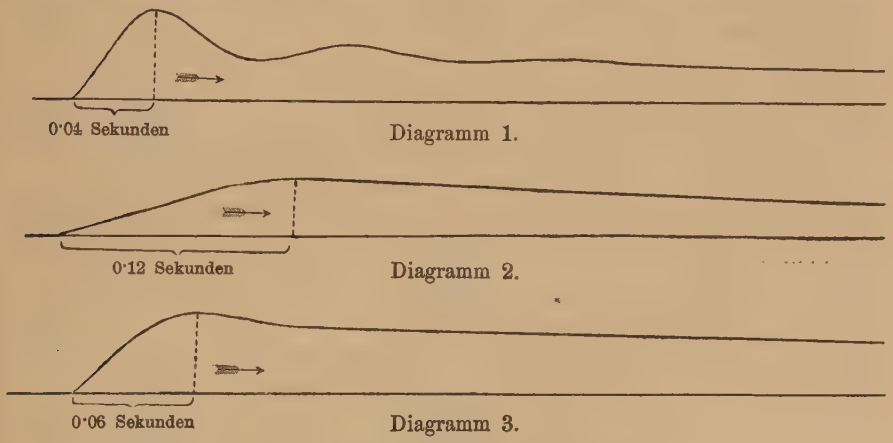


Fig. 7 (Diagramme in ½ natürlicher Grösse).

Stift endigt und druckdicht in der Hülse *e* verschraubbar ist. Letztere ist auf die Glasröhre gekittet. Die Gestalt einer noch nicht vollkommen gedämpften Kurve gibt Diagramm 3. (Fig. 7) wieder. Wurden auch die letzten Schwingungen beseitigt, dann erreichte man wieder das in Diagramm 2. wiedergegebene Bild. Die Maximalwerte von 3. ergaben innerhalb einer sehr engen Temperaturgrenze leidliche Werte, darüber zu niedrige, darunter zu hohe Maximaldrucke. Durch Dämpfung allein ist also nichts zu erreichen. Es blieb noch die Möglichkeit, die bewegte Quecksilbermenge auf ein Minimum zu verringern. Machte man den Quecksilberfaden halb so lang, dann war die Schwingungszahl ungefähr die doppelte. Jetzt wurde der Faden so kurz wie möglich gewählt, siehe (Fig. 6, C), indem die Kapillare in eine starkwandige Kugel eingeschmolzen wurde, wo sie bis zum Boden führte. Bei *g* wurde Methylalkohol eingefüllt und abgeschmolzen. Das Quecksilber stand in der

Kapillare nur gerade so hoch, als zur Messung nötig war. Da der Faden bei weiten Kapillaren wohl infolge kleiner, sehr schneller Schwingungen auseinander gerissen wurde, mussten enge, flache Kapillaren verwandt werden, die allein diesen Übelstand nicht zeigten. Hier können sich die Teilchen in der Mitte nicht schneller bewegen als am Glasrande. Enge Röhren haben den Vorzug, dass die bewegten Massen kleiner werden, jedoch den Nachteil der grössern Reibung. Die Annahme, dass in weitern runden Kapillaren Schwimmer, bestehend aus kleinen Graphitzylindern, das Auseinanderreissen des Quecksilbers verhinderten, erwies sich auch als irrig. Fig. 6, C gibt das nach obigen Gesichtspunkten konstruierte Manometer wieder, wie es zu nachfolgenden Versuchen benutzt wurde. Der Kapillarenquerschnitt betrug 0·1083 qmm.

Das Manometer fasst ca. 5 ccm Methylalkohol und gibt für je ein kg·qcm einen Ausschlag von 3·7 mm. Geeicht wurde statisch mit einem Präzisionsinstrument, einem geprüften Plattenfedermanometer von Schäfer und Budenberg, das 0·02 Atm. abzulesen gestattete. Bei der Eichung wurde an Stelle der Walze in der Camera die Mattscheibe gesetzt und mit dem Kathetometer die Ausschläge gemessen bei vollkommen konstanter Temperatur. Der Nullpunkt blieb unverändert, sowohl nach Belastung und Entspannung wie nach einer Explosion. Leider traten noch kleine Schwingungen auf, wie aus Diagramm 4 (Fig. 9) ersichtlich ist. Weil es für vorliegenden Zweck nur auf Differenzmessungen ankam, Extrapolieren dagegen grosse Unsicherheiten mit sich bringt, wurde das angegebene Maximum zur Berechnung benutzt. Da Quecksilber so leicht von Cl_2 und HCl angegriffen wird, war das Manometerrohr in ein Glasgefäss E (Fig. 4) eingeschmolzen, das zum Teil mit Quecksilber zum Teil mit Glaswolle, um Staubteilchen zurückzuhalten, die bei der Explosion aus der Bombe geschleudert werden, gefüllt war und durch ein seitliches Rohr mit der Bombe in Verbindung stand. Nach der Explosion wurde der Hahn g (Fig. 4) sofort geschlossen und trockene CO_2 von i aus durchgeleitet, welche bei h wieder austrat; dann wurden die Ansätze h und i wieder vor jedem Versuch zugeschmolzen.

Trotz dieser Vorsichtsmassregeln musste nach ca. 10 Versuchen das Manometer gereinigt, frisch gefüllt und neu geeicht werden.

2. Die Versuche.

$m_i = 2$, also $1\,Cl_2$ auf $5\,H_2$ und umgekehrt, stellt die untere Grenze für vollkommene Verbrennung dar; bei H_2 im Überschuss hört die Zündung auf, bei Cl_2 tritt noch Verbrennung, aber unvollkommene,

ein. In den folgenden Tabellen sind die Versuche mit H_2 und Cl_2 zusammengestellt.

H_2 im Überschuss.

Nr.	m_4	p_0	t_0	π_0
1	1·918	773	15·1	5·58
2	1·83	748·5	17·0	5·66
3	1·75	747·6	15·8	5·81
4	1·68	756·7	18·9	5·96
5	1·57	758·9	20·4	6·08
6	1·46	748	13·0	6·20
7	1·38	748	13·9	6·30
8	1·325	757	19·7	6·47
9	1·27	749·5	17·0	6·62
10	1·20	751	15·6	6·72
[1]) 11	1·16	748	14·0	6·77
12	1·11	750	16·0	6·97
13	1·034	748	13·9	7·17
14	1·000	757	19·6	7·21
15	0·950	748	13·9	7·27
16	0·923	750·6	17·0	7·31
17	0·907	747	17·0	7·25
18	0·837	748·6	15·6	7·44
19	0·522	758	19·8	8·39

Cl_2 im Überschuss.

Nr.	m_4	p_0	t_0	π_0
20	2·00	748	18·8	5·07
21	1·94	768·6	23·1	5·08
22	1·90	758·3	21·2	5·20
23	1·80	760	21·15	5·31
24	1·69	762·5	21·2	5·42
25	1·58	748·1	18·6	5·58
26	1·51	773	15·1	5·58
27	1·45	749	17·1	5·67
28	1·40	757·8	22·2	5·68
29	1·33	749	17·0	5·88
30	1·205	759	20·3	6·07
31	1·108	746·6	15·8	6·17
32	1·019	751·6	17·0	6·39
33	0·966	768	13·6	6·31
34	0·891	768	13·6	6·48
35	0·83	750	15·7	6·49
[2]) 36	0·810	768	13·50	6·59
37	0·720	771	13·45	6·68
38	0·617	772	13·45	6·93

[1]) Originaldiagramm 4, Fig. 9.

[2]) Originaldiagramm 5, Fig. 9.

Die mit denselben Mengen Cl_2 im Überschuss ausgeführten Versuche zeigen einen wesentlich niedern Maximaldruck als die Wasserstoffwerte. Das liesse also auf eine höhere spezifische Wärme schliessen. Es sind nun aber die Wasserstoffdrucke noch um ca. 12—16 % zu niedrig, wenn man in der Formel:

$$Q = t(1 + m_i)\, C_v$$

die Holbornschen Werte für C_v einsetzt und aus der quadratischen Gleichung t, resp. $(\pi_0 - 1)$ berechnet werden, wenn man ausserdem die Molekularwärme von HCl normal, d. h. ebenso gross als diejenige von H_2 annimmt.

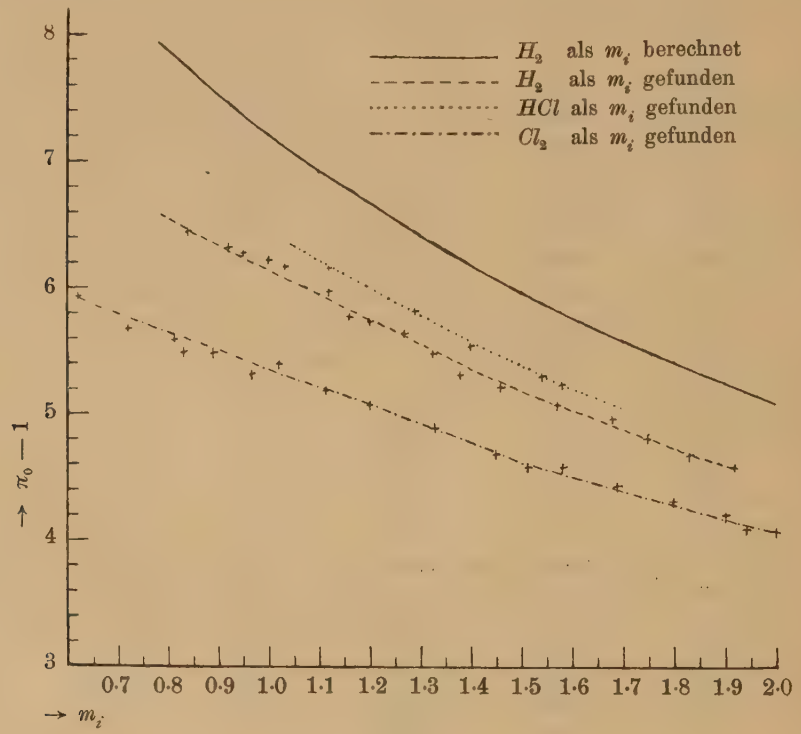


Fig. 8.

In Fig. 8 sind als Abszissen m_i und als Ordinaten $(\pi_0 - 1)$ aufgetragen. Es fragt sich nun, ob die Cl_2- und H_2-Werte um dieselbe Grösse zu niedrig sind, oder ob durch verschieden starke Wärmeverluste während der Explosion verschiedene Abweichungen bei Cl_2 und H_2 resultieren. Aus den Originaldiagrammen 4 und 5 (Fig. 9) ist ersichtlich, dass die H_2-Kurven exponential und so schnell abfallen,

dass nach 1 Sekunde wieder Anfangsdruck herrscht, während die Cl_2-Kurven langsamer und fast linear verlaufen. Da die Explosionszeit sicher kürzer ist als die indizierte von 0·02 Sekunden, so müssten, um abkühlungsfreie Maximaldrucke zu bekommen, die Kurven nach dem Nullpunkt hin extrapoliert werden. Dies ist jedoch wegen der Schwingungen und des logarithmischen Abfalles nicht möglich. Der Unterschied der Kurven kann nur in dem verschiedenen Wärmeleitvermögen begründet sein, das bei H_2 so gross ist. Ist dies der Fall, so müssen Explosionen von Chlorknallgas mit HCl im Überschuss einen den mit Cl_2 ausgeführten analogen Verlauf haben, und die Maximalwerte müssen höher liegen als bei H_2. Es wurden also gleiche Mengen von H_2 und Cl_2 mit aus einem Kippschen Apparat (durch NH_4Cl und konz. H_2SO_4) entnommenen HCl als m_i explodiert.

Nr.	HCl als m_i	p_0 mm Hg	t_0	π_0
39	1·58	748	13·0	6·22
40	1·54	749	16·2	6·28
41	1·40	749	16·9	6·52
42	1·29	756	16·2	6·80
43	1·12	752	16·3	7·15

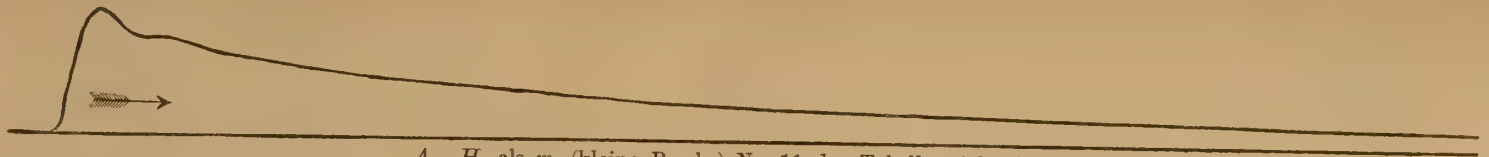
In der Tat sind also, wie in Fig. 8 ersichtlich, die erhaltenen Maximalwerte mit HCl als m_i höher als die H_2-Drucke. Die letzten Versuche zeigten also, dass eine genaue Berechnung der spezifischen Wärme des Chlors aus obigen Resultaten mit Unsicherheiten behaftet ist.

III. Explosionen in einer Bombe von 35 Litern.

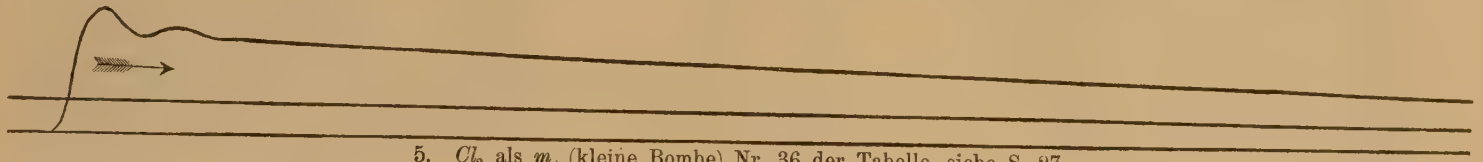
1. Versuchseinrichtung.

Die Wärmeverluste müssen verringert werden durch Vergrössern des Explosionsraumes, und man musste mit einer Bombe von der Grösse der Langenschen dem Ziele näher kommen. Die Versuche wurden deshalb wiederholt in einer gussstählernen, kugeligen Bombe von ca. 35 Litern Inhalt und 30 mm Wandstärke, bezogen von den „Norddeutschen Stahl- und Gusswerken (Berlin)“. Unten war sie durchbohrt zur Aufnahme der Zündung und oben zum Einschrauben einer durchbohrten Mutter. Die Einrichtung der Bombe war die gleiche wie die der kleinen auf Fig. 4. Statt der Glashähne mussten Ventile, wie sie zum Verschluss der im Handel befindlichen Bombenflaschen allgemein üblich sind, auf die Muttern aufgeschraubt und so die Verbindungen mit den andern Teilen der Apparatur hergestellt werden. Zuerst benutzte Glashähne wurden bei der Explosion zersplittert. Die

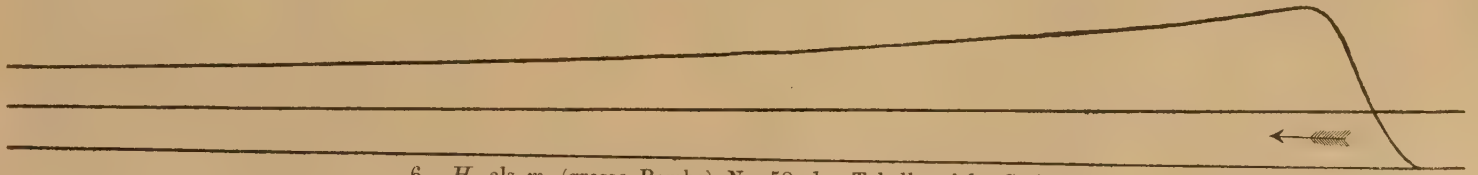
Originaldiagramme ($^4/_5$ natürlicher Grösse).
(Druck als Ordinate, als Abszisse die Zeit, wobei 1 cm = 0·02 Sekunde entspricht).



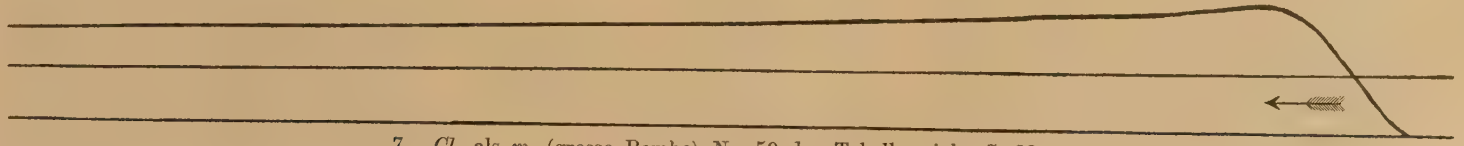
4. H_2 als m_i (kleine Bombe) Nr. 11 der Tabelle, siehe S. 27.



5. Cl_2 als m_i (kleine Bombe) Nr. 36 der Tabelle, siehe S. 27.



6. H_2 als m_i (grosse Bombe) Nr. 52 der Tabelle, siehe S. 31.



7. Cl_2 als m_i (grosse Bombe) Nr. 59 der Tabelle, siehe S. 32.

Fig. 9.

Bombe ruhte in einem Kasten mit Sägespänen fest verstopft, um bei eventueller Zertrümmerung durch die Explosionswelle die Wucht der Eisenteile zu dämpfen. Mit Wasser gefüllt, war sie vorher auf 100 Atm. Druck geprüft. Der Wasserstoff wurde ebenso wie das Chlor aus Bomben entnommen und durch P_2O_5 getrocknet. Das flache Kapillarrohr des Indikators wurde ein klein wenig enger gewählt, so dass die Schwingungen ganz beseitigt waren. Sonst war die Versuchsanordnung die gleiche wie bei der kleinen Bombe. Nach Beendigung der Füllung wurde dem Gasgemisch etwa fünf Minuten Zeit zur Diffusion gelassen, bevor die Zündung eintrat. Auf *HCl* als inertes Gas wurde verzichtet, da die Füllung der grossen Bombe damit aus einem Kippschen Apparat zu zeitraubend war, und die durch Spuren von Feuchtigkeit hervorgerufene Absorption eine Ungenauigkeit der zu messenden Zusammensetzung des Gasgemisches und des Anfangsdruckes bedingte.

2. Versuchsergebnisse.

Die obere Explosionsgrenze war $m_i = 0{\cdot}8$; darüber hinaus treten solche Verluste ein durch die Kompressionswelle und deren Folgeerscheinungen, dass diese Drucke zur Berechnung ganz ausser Betracht kommen. Die Originaldiagramme 6 und 7 (Fig. 9) zeigen, dass sich die Abkühlung jetzt bei weitem langsamer vollzieht. Die H_2-Kurven haben nach einer Sekunde noch etwa 35% ihres Maximalwertes, die Cl_2-Kurven sogar 50%.

Folgende Tabelle gibt die einzelnen Versuche wieder und Fig. 9 die $(\pi_0 - 1)$ Werte. Diese sind für H_2 bei 1400° jetzt um 4% niedriger als die nach Holborn berechneten.

Es wurde auch das Manometer einmal direkt mit der Mitte der Bombe verbunden, ob vielleicht in einzelnen Teilen des Raumes verschiedene Drucke die Folge des Nachwirkens der Welle sind, doch wurden genau die gleichen Werte erhalten.

H_2

Nr.	m_i	p_0	t_0	π_0
44	1·92	760	20·7	6·02
45	1·83	751	22·4	6·085
46	1·67	752	22·1	6·30
47	1·52	751	22·2	6·49
48	1·41	755	21·9	6·71
49	1·296	763	21·7	6·94
50	1·216	758	21·7	7·1
51	1·025	756·5	21·2	7·58
[1]) 52	0·800	760	22·2	8·19

[1]) Originaldiagramm 6, Fig. 9.

Cl_2

Nr.	m_i	p_0	t_0	π_0
53	1·92	757	21	5·48
54	1·83	751	22·8	5·58
55	1·75	750	22	5·60
56	1·644	753	20·8	5·78
57	1·52	750	21·8	5·85
58	1·38	754	20·8	6·05
[1]) 59	1·233	750	23·0	6·28
60	1·12	757	21·3	6·38
61	1·034	763	21·7	6·49
62	1·022	756·5	22	6·53
63	0·889	757·8	21·8	6·69
64	0·82	764	22·4	6·81

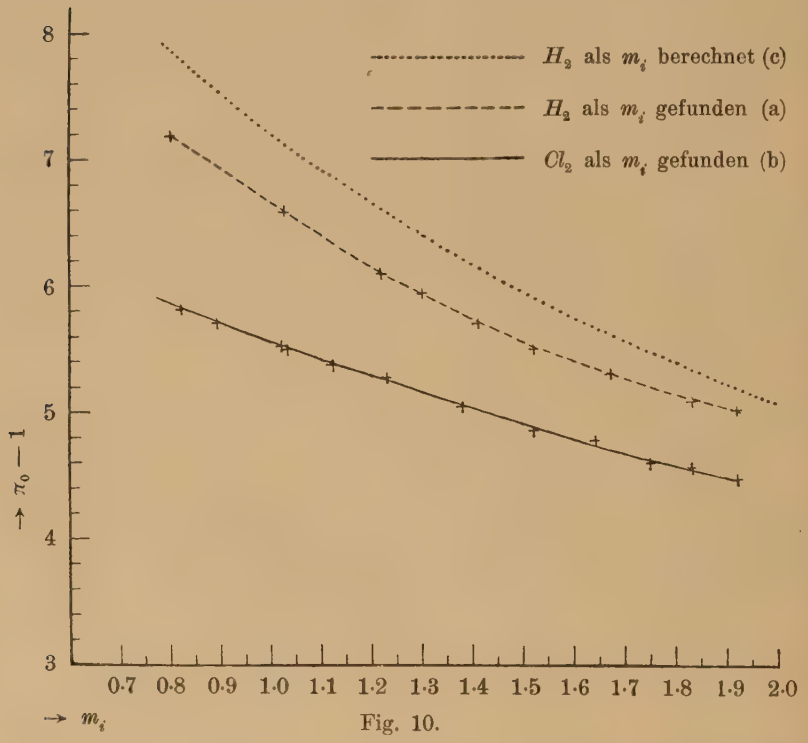


Fig. 10.

Um einen Vergleich der Versuche der kleinen Bombe mit denjenigen der grossen Bombe zu übersehen, und um die Genauigkeit der Explosionsmethode zu erkennen, sind in nachfolgender Tabelle die (π_0—1)-Werte in ihrer Abhängigkeit von den zugesetzten inerten Gasmengen (m_i) zusammengestellt.

[1]) Originaldiagramm 7, Fig. 9.

m_i	$(\pi_0 - 1)$							$\pi_0^{H_2} - \pi_0^{Cl_2}$	
	Berechn. nach *Holborn* für zweiatomige Gase: $C_{vm} = 4{\cdot}600 + 0{\cdot}0005t$	Berechn. nach *Langen* für zweiatomige Gase: $C_{vm} = 4{\cdot}8 + 0{\cdot}0006t$	$H_2 = m_i$ grosse Bombe	$HCl = m_i$ kleine Bombe	$H_2 = m_i$ kleine Bombe	$Cl_2 = m_i$ grosse Bombe	$Cl_2 = m_i$ kleine Bombe	grosse Bombe	kleine Bombe
1·9	5·23	4·95	5·04	—	4·58	4·49	4·16	0·55	0·42
1·8	5·40	5·11	5·13	—	4·72	4·58	4·27	0·55	0·45
1·7	5·57	5·27	5·26	—	4·87	4·67	4·38	0·59	0·49
1·6	5·65	5·44	5·42	5·20	5·02	4·78	4·49	0·64	0·53
1·5	5·94	5·62	5·57	5·37	5·17	4·91	4·61	0·66	0·56
1·4	6·16	5·81	5·73	5·56	5·35	5·03	4·78	0·70	0·57
1·3	6·40	6·04	5·93	5·77	5·54	5·16	4·91	0·77	0·63
1·2	6·64	6·28	6·16	5·98	5·74	5·29	5·08	0·87	0·66
1·1	6·91	6·51	6·41	6·20	5·94	5·42	5·21	0·99	0·73
1·0	7·20	6·78	6·66	—	6·13	5·56	5·35	1·10	0·78
0·9	7·50	7·07	6·96	—	6·31	5·71	5·51	1·25	0·80
0·8	7·99	7·41	7·19	—	6·54	5·86	5·65	1·33	0·89

In der Vertikalspalte 2 ist nach der Formel $C_{vm} = 4{\cdot}600 + 0{\cdot}0005t$ für zweiatomige Gase $(\pi_0 - 1)$ berechnet, ebenso in Spalte 3 nach Langen: $C_{vm} = 4{\cdot}800 + 0{\cdot}0006t$. Langen extrapoliert seine Druckkurven zum Anfangspunkt, was Verfasser der Ungenauigkeit wegen vermied. Deswegen, und weil die Molekularwärme von Salzsäure von ca. 1600° an wegen beginnender Dissociation etwas grösser wird als die der zweiatomigen Gase, sind bei höhern Temperaturen die vom Verfasser beobachteten Maximaldrucke in Spalte 4 scheinbar etwas niedriger als die Langenschen, gegenüber den berechneten in Spalte 2 um etwa 4 bis 7% zu klein. Der Unterschied gegenüber der kleinen Bombe ist aus den Spalten 4 bis 8 ersichtlich, wo die H_2-Werte ca. 12 bis 16% zu niedrig sind. Schliesslich sind noch die für die Berechnung der spezifischen Wärme von Chlor wichtigen Druckdifferenzen von H_2 und Cl_2 im Überschuss für die beiden Bomben angegeben. Auch hier ist zu erkennen, dass das Resultat durch die grössere Bombe etwas geändert wird. Da die Kurven jetzt so langsam (siehe Fig. 9) abfallen, also auch keine grossen Verluste mehr eingetreten sein können, ausserdem eine Extrapolation die H_2-Kurven fast mit den berechneten Maximaldrucken in Spalte 2 zusammenfällt, dürfte die aus diesen Versuchen abgeleitete Molekularwärme des Chlors nur um ca. 2 bis 3% unsicher sein.

Nimmt man also die erhaltenen H_2-Werte als richtig an, indem man in Fig. 10 die Kurven *a* und *b* so verschiebt, dass *a* mit der berechneten *c* zusammenfällt, so bekommt man Fig. 11. Die Kurve *b* ergibt hier die wahren Explosionstemperaturen von Chlor in ihrer Ab-

hängigkeit von den zugesetzten Mengen dieses Gases, unter Zugrundelegung der Formel: $4{\cdot}600 + 0{\cdot}0005\,t$ für die Molekularwärme bei konstantem Volumen von den gewöhnlichen zweiatomigen Gasen.

Mit Hilfe von Formel 8:

$$C_{v\,Cl_2} = C_{v\,H_2} + \frac{22\,000\,(t_{H_2} - t_{Cl_2})}{t_{H_2} \cdot t_{Cl_2} \cdot m_i}$$

t_{H_2} = Explosionstemperatur mit H_2 im Überschuss

t_{Cl_2} = „ „ Cl_2 „ „

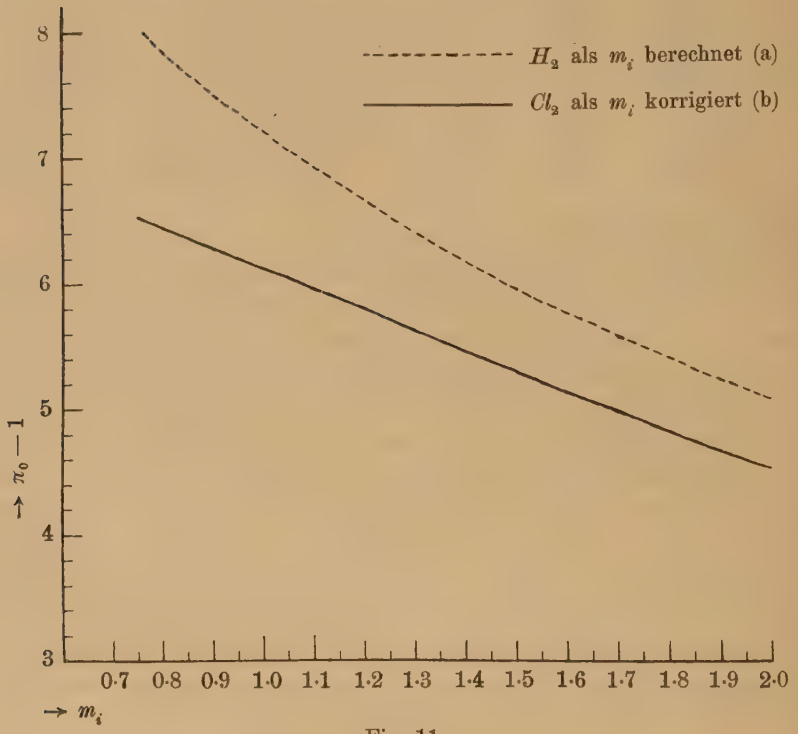


Fig. 11.

erhält man die mittlere Molekularwärme von Chlor (v = konst.) zwischen 0° und der Explosionstemperatur, also zwischen 0 und 1288°, bzw. 1794°. Diese ganze Berechnung bezieht sich natürlich auf die als Grundlage angenommene Formel der zweiatomigen Gase ($C_{v\,m} = 4{\cdot}600 + 0{\cdot}0005\,t$), wie aus der obigen Gleichung hervorgeht.

Eine Korrektion auf den idealen Gaszustand erscheint überflüssig, da sie bis 150° gering ist und darüber hinaus verschwindet. Sie beträgt weniger als 0·01 kal., ist also bei dem ganzen Charakter dieser Untersuchungen vollständig zu vernachlässigen.

Die Resultate ergibt nachstehende Tabelle.

m_i	$p^{Atm.}$ = Partialdruck von Cl_2	t	C_v Mittel $0—t^0$	
			Cl_2	zweiatom. Gase
1·9	0·655	1288	6·194	5·244
1·8	0·644	1324	6·264	5·262
1·7	0·630	1365	6·317	5·283
1·6	0·615	1405	6·407	5·303
1·5	0·600	1443	6·524	5·322
1·4	0·583	1490	6·677	5·345
1·3	0·565	1532	6·855	5·366
1·2	0·546	1573	7·070	5·387
1·1	0·523	1619	7·288	5·410
1·0	0·500	1667	7·600	5·434
0·9	0·473	1726	7·885	5·463
0·8	0·445	1794	8·250	5·497

Verfasser findet bei 1288°: $C_{v\,Cl_2} = 6{\cdot}194$, also kleiner als der zwischen 13 und 220° bestimmte auf den idealen Gaszustand reduzierten Wert Regnaults von 6·659 kal. Die Regnaultsche Zahl muss unbedingt zu hoch sein.

Von etwa 1580° an treten deutliche Unregelmässigkeiten durch starkes Ansteigen zutage. Es dürfte wohl da schon eine merkliche Menge dissociiert sein.

IV. Theoretischer Teil.

Lässt sich die wahre Molekularwärme als lineare Funktion der Temperatur angeben, so ist bei T:

$$C_w = C_o + a\,T \tag{14}$$

Um zur mittlern zu gelangen, berücksichtigt man, dass:

$$Q(\text{zugeführte Gesamtwärme}) = \int_{T_1}^{T_2} C_w\,dT = C_o\,(T_2 - T_1) + \frac{a}{2}(T_2^2 - T_1^2).$$

Hieraus ergibt sich:

$$C_m = \frac{Q}{T_2 - T_1} = C_o + \frac{a}{2}(T_2 + T_1). \tag{15}$$

Um einen allgemeinen Ausdruck für die Molekularwärme des Chlors in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur anzugeben, müssen die frühern Messungen von Regnault und Strecker, bezogen auf den idealen Gaszustand, berücksichtigt werden.

Regnault fand zwischen 13 und 220°:

$$C_{p\,\text{real}} = 8{\cdot}578, \text{ resp. } 8{\cdot}799.$$

umgerechnet: $C_{p\,\text{ideal}} = (8{\cdot}423)\ 8{\cdot}644.$

Strecker hat bei verschiedenen Temperaturen zwischen 16 und 343·4°:

$$k_{Cl_2} = \text{konstant} = 1{\cdot}323$$

gefunden.

Da nur für ideale Gase die Berechnung von C_p und C_v aus k streng gilt, so ist für uns nur brauchbar der Wert bei 343·4°, und hier berechnet sich:

$$C_p = 8{\cdot}130.$$

Sowohl nach Strecker wie nach den vorliegenden Explosionsversuchen ist der Regnaultsche Wert zu hoch. Als allgemeiner Ausdruck für die mittlere Molekularwärme von Cl_2, bezogen auf den idealen Gaszustand, lässt sich folgende Formel aufstellen:

$$\text{a. } C_{v_m\,(\text{ideal})} = 5{\cdot}704 + 0{\cdot}0005\,t \qquad (16)$$

oder auf absolute Temperatur ungerechnet:

$$\text{b. } C_{v_m} = 5{\cdot}431 + 0{\cdot}0005\,T.$$

Die gewöhnlichen zweiatomigen Gase lassen sich, wie früher erwähnt, durch den Ausdruck:

$$C_{v_m} = 4{\cdot}600 + 0{\cdot}0005\,t$$

oder:

$$C_{v_m} = 4{\cdot}327 + 0{\cdot}0005\,T$$

wiedergeben.

Inwieweit obige Formel für Chlor den bisherigen Messungen gerecht wird, zeigt die Tabelle:

t	P Atm.	ber.	$Cv\ Cl^2$ gefunden	
13—220°	1	5·820	[6·438] 6·659	ideal (*Regnault*)
343·4°	1	6·047	6·145	*(Strecker)*
0—1288°	0·655	6·344	6·194	Verfassser
0—1324	0·664	6·366	6.264	„
0—1365	0·630	6·386	6·317	„
0—1405	0·615	6·407	6·407	„
0—1443	0·600	6·426	6·524	„
0—1490	0·583	6·451	6·677	„
0—1532	0·565	6·470	6·855	„
0—1573	0·546	6·491	7·070	„
0—1619	0·523	6·514	7·288	„
0—1667	0·500	6·538	7·600	„
0—1726	0·473	6·567	7·885	„
0—1794	0·445	6·601	8·250	„

Hiernach ist der Regnaultsche Wert entschieden zu hoch, dagegen stimmen die Streckersche Zahl und die Explosionsversuche bis ca. 1450° = t mit der aufgestellten Formel genügend überein.

Oberhalb 1450° wird die gefundene spezifische Wärme erheblich grösser als die berechnete, was wohl auf den Zerfall der Moleküle zurückzuführen ist. Der Dissociationsgrad lässt sich nur angeben, wenn wir die Wärmetönung kennen. Sie wird etwa für $Cl_2 = 2\,Cl$: ... — 113000 kal. sein. Aus der Abweichung der beobachteten von der berechneten Molekularwärme folgt für den Dissociationsgrad

$$x = \frac{(C_{v\,\text{gefunden}} - C_{v\,\text{berechnet}})\,t}{113000} \qquad (17)$$

Anderseits lässt sich aber auch aus der Nernstschen Theorie[1]) x berechnen nach der Formel:

$$\lg K^1 = -\frac{Q_0}{4{\cdot}571\,T} + \frac{\Sigma\nu\,(\alpha + R)}{R}\lg T + \ldots + \Sigma\nu\,C$$

oder:
$$\lg \frac{1-x^2}{x^2} = \frac{113000}{4{\cdot}571\,T} - 1{\cdot}75\lg T + \lg P - 3 \qquad (18)$$

wenn wir für $K^1 = \frac{1-x^2}{x^2\,P}$, für $Q_0 = Q = -113000$ kal., für $\frac{\Sigma\nu\,(\alpha+R)}{R}$ $= -1{\cdot}75$ und für $\Sigma\nu\,C = -3$ setzen.

Folgende Tabelle gibt den so erhaltenen Dissociationsgrad x an.

T abs.	t	P in Atm.	x = Dissociationsgrad gefunden	berechnet
1716	1443	0·600	0·00130	0·00170
1763	1490	0·583	0·00298	0·00286
1805	1532	0·565	0·00521	0·00437
1846	1573	0·546	0·00805	0·00619
1892	1619	0·523	0·0111	0·00967
1940	1667	0·500	0·0157	0·01414
1999	1726	0·473	0·0202	0·0230
2057	1794	0·445	0·0263	0·0377

Das Cl_2 Molekül ist also relativ beständig und bei $t = 1670°$ nur zu etwa 1 % in die Atome gespalten, wie aus nachstehenden Zahlen für Atmosphärendruck ersichtlich ist.

$P = 1$ Atm.

% Dissociation	$T_{abs.}$	t
1 %	1940	1667
10	2270	1997
50	2610	2337

Es liegt in der Natur der Sache, wie noch ausdrücklich betont sei, dass diese Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben können.

[1]) Nachrichten der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften **1** (1906), ebenso Brill, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 721 (1907).

Natürlich lässt sich aus obiger Gleichung auch die Dichte des Chlors bei höhern Temperaturen für jeden beliebigen Druck angeben, wenn wir die Beziehung berücksichtigen:

$$x = \frac{d-D}{D}$$

wobei:

x = Dissociationsgrad,
d = Dichte berechnet = 2·4494,
D = Dichte beobachtet.

Wir erhalten dann:

$$\lg \frac{d(2D - 2{\cdot}4494)}{(2{\cdot}4494 - D)^2} = \frac{113000}{4{\cdot}571 \,.\, T} - 1{\cdot}75 \lg T + \lg P^{\text{Atm.}} - 3. \quad (19)$$

In dem Temperaturintervall von $t = 300$ bis 1450° ist die Dichte des Chlors normal, also gleich 2·4494; unterhalb $t = 300°$ wird dieselbe genau wiedergegeben durch die früher entwickelte Gleichung (2), während sie oberhalb $t = 1450°$ nach Formel (19) annähernd berechnet werden kann.

C. Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Dichte von Chlor ist von 300 bis 1450° normal, auf Luft bezogen 2·4494.

2. Die Explosionsmethode ergibt zwar keine genauen absoluten Werte der spezifischen Wärmen, lässt dieselben aber relativ mit Sicherheit bestimmen.

3. Die Molekularwärme von Chlor kann wiedergegeben werden in der Formel:

$$C_{v_m}^{Cl_2} = 5{\cdot}431 + 0{\cdot}0005\, T.$$

Sie ist demnach höher als die der zweiatomigen Gase:

$$C_{vm} = 4{\cdot}327 + 0{\cdot}0005\, T;$$

der Regnaultsche Wert ist jedoch zu gross.

4. Von 0 bis 300° gilt als Zustandsgleichung für Chlor:

$$\lg(\Delta - 2{\cdot}4494) = \frac{463{\cdot}11}{T} - 0{\cdot}6415 - \lg T + \lg P^{\text{Atm.}}.$$

Da die Annahme von Doppelmolekülen Cl_4 die Dichten genau berechnen lässt, ist durch diese Gleichung eine Korrektion der Molekularwärme auf den idealen Gaszustand bestimmt.

5. Über $t = 1450°$ fängt Chlor an, sich in die Atome zu spalten. Das Nernstsche Wärmetheorem gestattet, den Dissociationsgrad x an-

nähernd anzugeben, die Dissociationswärme zu — 113000 kal. angenommen:

$$\lg \frac{1-x^2}{x^2} = \frac{113000}{4{\cdot}571\,T} - 1{\cdot}75 \lg T + \lg P^{\text{Atm.}} - 3.$$

Demgemäss ist durch diese Gleichung auch die Dichte bei hohen Temperaturen festgelegt.

Vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1905 bis Juli 1907 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Nernst, für die Anregung und die mir in reichem Masse zuteil gewährte Förderung bei Anfertigung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Vita.

Am 22. Juli 1882 wurde ich, Mathias Pier, katholisch, hessischer Staatsangehörigkeit, als Sohn des Weingutsbesitzers Mathias Pier zu Nackenheim in Rheinhessen geboren. Zuerst besuchte ich die Dorfschule daselbst, dann das Gymnasium zu Mainz, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Nach einem Studiensemester in Heidelberg genügte ich meiner Militärpflicht von Oktober 1901 bis Oktober 1902. Sodann studierte ich drei Semester in Jena, ein Semester in München Naturwissenschaften, hauptsächlich Chemie. Oktober 1904 wurde ich in Berlin immatrikuliert, wo ich meine Studien bis jetzt fortsetzte. Das Verbandsexamen legte ich in Berlin ab.

Im Oktober 1905 stellte mir Herr Professor Dr. W. Nernst das Thema der vorliegenden Arbeit, die im physikalisch-chemischen Institut ausgeführt wurde.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 21. November 1907.

Meine akademischen Lehrer waren:

In Heidelberg: Quincke, Königsberger, Cantor, Köhler, Fischer.

In Jena: Knorr, Winkelmann, Gutzmer, Linck, Wolff.

In München: von Baeyer, Röntgen, Hofmann, Piloty.

In Berlin: Nernst, Fischer, Klein, Jahn, van 'tHoff, Wichelhaus, Riehl.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.